



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 47 040 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
H 01 L 25/075
C 09 K 11/79
C 09 K 11/80
C 09 K 11/64

⑳ Aktenzeichen: 101 47 040.1
㉔ Anmeldetag: 25. 9. 2001
㉔ Offenlegungstag: 24. 4. 2003

DE 101 47 040 A 1

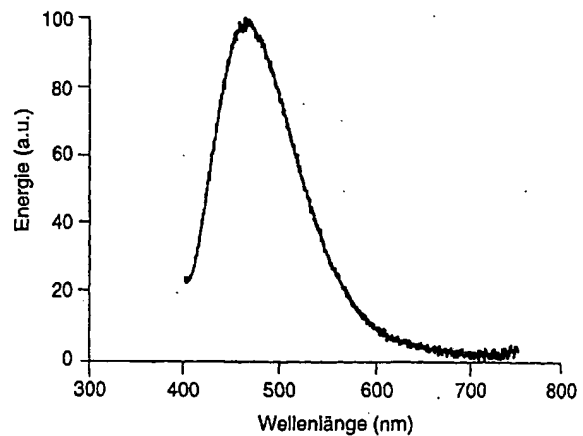
㉑ Anmelder:
Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische
Glühlampen mbH, 81543 München, DE

㉒ Erfinder:
Ellens, Andries, Dr., 81735 München, DE; Fries,
Torsten, Dr., 86391 Stadtbergen, DE; Fiedler, Tim,
48429 Rheine, DE; Huber, Günter, 86529
Schrobenhausen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉔ Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle

㉕ Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle, wobei die LED primäre Strahlung im Bereich von 300 bis 570 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert, wird durch Leuchtstoffe, die der primären Strahlung der LED ausgesetzt sind, wobei die Konversion zumindest unter Zuhilfenahme eines nitridhaltigen Leuchtstoffs erfolgt, der mit einer Wellenlänge der Peakemission bei 430 bis 670 nm emittiert und der aus der Klasse der Ce- der Eu-aktivierten Nitride, Oxynitride oder Sialone stammt.



DE 101 47 040 A 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

- 5 [0001] Die Erfindung geht aus von einer Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um eine im Sichtbaren oder Weiß emittierende LED auf Basis einer primär UV oder blau emittierenden LED.

Stand der Technik

- 10 [0002] Eine Beleuchtungseinheit, die beispielsweise weißes Licht abgibt, wird derzeit vorwiegend durch die Kombination einer im Blauen bei etwa 460 nm emittierenden Ga(In)N-LED und eines gelb emittierenden YAG:Ce³⁺-Leuchtstoffs realisiert (US 5 998 925 und EP 862 794). Dabei werden für eine gute Farbwiedergabe oft zwei verschiedene Gelb-Leuchtstoffe verwendet wie in WO-A 01/08453 beschrieben. Problematisch dabei ist, dass die beiden Leuchtstoffe oft unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen, auch wenn ihre Struktur ähnlich ist. Ein bekanntes Beispiel ist der im
 15 Gelben lumineszierende Ce-dotierte Y-Granat (YAG:Ce) und der im Vergleich dazu längerwellig lumineszierende (Y,Gd)-Granat. Dies führt zu Farbortschwankungen und Änderungen der Farbwiedergabe bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen.
 [0003] Aus der Veröffentlichung "On new rare-earth doped M-Si-AL-O-N materials" von von Krevel, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, Kapitel 11, sind mehrere Klassen von Leuchtstoffmaterialien bekannt, die die Struktur von Nitriden oder Oxynitriden aufweisen oder die in Abkürzung ihrer Zusammensetzung als Sialone (insbesondere α -Sialone) bezeichnet werden. Mittels Dotierung mit Eu, Tb oder Ce wird eine Emission in einem breiten optischen Spektralbereich erzielt bei Anregung mit 365 nm oder 254 nm.

Darstellung der Erfindung

- 25 [0004] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die sich durch hohe Konstanz bei wechselnden Betriebstemperaturen auszeichnet. Eine weitere Aufgabe ist, eine Beleuchtungseinheit bereitzustellen, die weiß emittiert und insbesondere eine hohe Farbwiedergabe und hohe Ausbeute besitzt.
 30 [0005] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.
 [0006] Erfindungsgemäß wird als Leuchtstoff für die LEDs ein Leuchtstoff aus einer von mehreren nitridbasierten Leuchtstoffklassen verwendet.
 35 [0007] Es handelt sich dabei um bestimmte Klassen von Nitriden und deren Derivaten Oxynitride und Sialone. Der aus einem Kation M und einem Siliziumnitrid oder einem Derivat eines Nitrids abgeleitete Leuchtstoff emittiert bei einer Wellenlänge der Peakemission von 430 bis 670 nm, wobei das Kation teilweise ersetzt ist durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu²⁺ oder Ce³⁺, wobei als Kation M zumindest eines der zweiwertigen Metalle Ba, Ca, Sr und/oder zumindest eines der dreiwertigen Metalle Lu, La, Gd, Y verwendet wird, wobei der Leuchtstoff aus einer der folgenden Klassen stammt:
 40 Nitride der Struktur MSi₃N₅, M₂Si₄N₇, M₄Si₆N₁₁ und M₉Si₁₁N₂₃;
 Oxynitride der Struktur M₁₆Si₁₅O₆N₃₂;
 Sialone der Struktur MSiAl₂O₃N₂, M₁₃Si₁₈Al₁₂O₁₈N₃₆, MSi₅Al₂O₉N₉ und M₃Si₅AlO₁₀N₁₀.
 [0008] Besonders bevorzugt sind folgende spezielle Leuchtstoffe:
 45 1. M'M"Si₄N₇:D
 wobei
 M' = Sr oder Ba jeweils alleine oder in Kombination, insbesondere ist M' teilweise (bis zu 20 mol-%) ersetzt durch Ca; M' ist ein zweiwertiges Ion.
 50 M" = Lu alleine oder in Kombination mit Gd u/o La; M" ist ein dreiwertiges Ion.
 Ein konkretes Beispiel ist SrLuSi₄N₇:Eu²⁺.
 2. M'M"Si₆N₁₁:D
 wobei M' = Ba_xSr_{3-x}, bevorzugt x = 1,5; M' ist zweiwertig;
 wobei M" = Lu alleine oder in Kombination mit Gd u/o La u/o Y; M" ist dreiwertig;
 55 Zu einem gewissen Teil können die Ba²⁺ und Sr²⁺ Mengen noch variieren (der Wert für x kann zwischen 1,3 und 1,7 schwanken) und teilweise (bis zu 20 mol-% der Gesamtmenge M') ersetzt werden durch Ca²⁺.
 Ein konkretes Beispiel ist BaLuSi₆N₁₁:Eu.
 3. M'³Si₆N₁₁:D
 Wobei M' = La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Y u/o Lu; M' ist ein dreiwertiges Ion.
 60 Bevorzugt ist D = Ce³⁺.
 Ein konkretes Beispiel ist La₃Si₆N₁₁:Ce.
 4. M'²M''⁷Si₁₁N₂₃:D
 Wobei M' = Ba alleine oder in Kombination mit Sr (bis zu 50 mol-%) M'' = La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;
 65 Ein konkretes Beispiel ist Ba₂La₇Si₁₁N₂₃:Eu.
 5. M''Si₃N₅:D
 Wobei M'' = La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;
 Wobei D = Ce.

Ein konkretes Beispiel ist $\text{LaSi}_3\text{N}_5\text{:Ce}$.

[0009] Des weiteren handelt sich dabei um bestimmte Klassen von Oxynitriden, nämlich diejenigen des Typs $\text{M}^{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}\text{:D}$, diese verwenden als dreiwertiges Kation M^{16} zumindest eines der Metalle La, Gd, Lu oder Y. Das Kation ist teilweise ersetzt durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu^{2+} oder Ce^{3+} . Besonders bevorzugt sind folgende spezielle Leuchtstoffe:

6. $\text{M}^{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}\text{:Ce}$

wobei M^{16} = La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

ein konkretes Beispiel ist $\text{La}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}\text{:Ce}$.

Des weiteren handelt sich dabei um bestimmte Klassen von Sialonen, also diejenigen des Typs MSiAlON:D . Diese verwenden als zwei- oder dreiwertiges Kation M^{16} zumindest eines der Metalle Ba, Sr, Ca, La, Gd, Lu oder Y. Das Kation ist teilweise ersetzt durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu^{2+} oder Ce^{3+} . Besonders bevorzugt sind folgende spezielle Leuchtstoffe:

7. $\text{M}^{16}\text{SiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{:D}$

wobei M^{16} = Sr alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca^{2+} ; der Anteil des Ba kann dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%.

Ein konkretes Beispiel ist $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{:Eu}$.

8. $\text{M}^{16}\text{Si}_{10}\text{Al}_{18}\text{O}_{18}\text{N}_{36}\text{:D}$

wobei M^{16} = Sr alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca; der Anteil des Ba kann dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%;

wobei M^{16} = La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

bevorzugt ist M^{16} = Sr^{2+} bzw. M^{16} = La^{3+} ;

ein konkretes Beispiel ist $\text{Sr}_3\text{La}_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}\text{:Eu}$.

9. $\text{M}^{16}\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_9\text{:Ce}^{3+}$

Wobei M^{16} = La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu;

Ein konkretes Beispiel ist $\text{LaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_9\text{:Ce}$.

10. $\text{M}^{16}\text{Si}_3\text{Al}_5\text{AlON}_{10}\text{:Ce}^{3+}$

Wobei M^{16} = La alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu; Bevorzugt ist M^{16} = La^{3+} .

Ein konkretes Beispiel ist $\text{La}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}\text{:Ce}$.

[0010] Der Anteil des Dotierstoffs (also der Eu- bzw. Ce-Anteil), der einen Teil des Kations M ersetzt, sollte bei 0,5 bis 15%, bevorzugt 1 bis 10%, des M-Kations liegen, wodurch eine genaue Wahl der Emissionswellenlänge getroffen werden kann und die Lichtausbeute optimiert werden kann. Ein steigender Dotierstoff-Gehalt bewirkt im allgemeinen eine Verschiebung der Peakemission zu längeren Wellenlängen hin. Überraschend hat sich herausgestellt, dass auch eine wechselnde Konzentration des Kations M die Wellenlänge der Peakemission verschiebt. Bei niedriger Konzentration des M-Kations kann man eine gute Absorption durch den Dotierstoff dadurch erhalten, dass man seinen Anteil bei 5 bis 10 mol-% des M-Kations wählt.

[0011] Diese neuen optisch aktiven Materialien können als Pigmente mit Tageslichtfluoreszenz, insbesondere auch als Leuchtstoffe, zusammengefasst werden. Damit ist gemeint, dass das Material entweder anwendbar ist als Pigment oder als lichtkonvertierendes System für Anwendungen wie Displays, Lampen oder LEDs, oder auch für beide Zwecke geeignet ist.

[0012] Ein weiterer vielversprechender Vertreter dieser Klasse der Eu-aktivierten Sialone ist ein α -Sialon, das der Formel $\text{M}_p\text{Si}_{12-p-q}\text{Al}_{p+q}\text{O}_q\text{N}_{16-q}\text{:Eu}^{2+}$ gehorcht, mit $\text{M} = \text{Ca}$ einzeln oder in Kombination mit mindestens einem der Metalle Sr oder Mg, mit $q = 0$ bis 2,5 und $p = 0,5$ bis 3, im folgenden als GO-Sialon bezeichnet.

[0013] Diese neuen optisch aktiven Materialien sind bevorzugt dotiert mit (oder sie enthalten) $\text{M}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$ oder $\text{M}^{3+} = \text{Ce}^{3+}$. Im Falle einer Ce-Dotierung kann außerdem eine geringfügige Kodotierung (bis zu 30 mol-% des Ce) mit Pr^{3+} oder Tb^{3+} erfolgen. Im Falle einer Dotierung mit Eu kann eine Kodotierung (bis zum Vierfachen des Eu) mit Mn^{2+} erfolgen. Bei diesen Kombinationen ist ein Transfer von Energie von der Erstdotierung auf die Kodotierung möglich.

[0014] Mit Bezug auf die Anwendung als Konversionsmittel für Strahlungsquellen mit einer Primärstrahlung zwischen 300 und 570 nm sind insbesondere optisch aktive Materialien mit Eu-Dotierung bevorzugt.

[0015] Die neuen optisch aktiven Materialien sind alle sehr robust, sowie thermisch und chemisch stabil, weil ihr Grundgerüst auf Tetraedern basiert, entweder vom Typ $\text{Si}(\text{O},\text{N})$ oder $\text{Al}(\text{O},\text{N})$. Hierbei bedeutet der Begriff $\text{Si}(\text{O},\text{N})$ - bzw. $\text{Al}(\text{O},\text{N})$ -Tetraeder: zum einen eine der Gruppen SiN_4 , SiON_3 , SiO_2N_2 oder SiO_3N und zum andern eine der Gruppen AlN_4 , AlON_3 , AlO_2N_2 oder AlO_3N . Bevorzugt sind die Materialien, deren Grundgerüst Si- und/oder Al-Tetraeder mit mindestens 2 oder mehr Nitrid (N_3 -)Liganden enthält. Generell wurde festgestellt, dass sich die Absorption von optisch aktiven Ionen D (unabhängig davon, ob sie zwei- oder dreiwertig sind), die breitbandig absorbieren, mit steigendem N-Anteil in den Tetraedern langwellig verschiebt.

[0016] Die Absorption von zweiwertigen Aktivatoren D^{2+} , bevorzugt Eu^{2+} in Alleinstellung, kann, abhängig von dem Nitrid-Anteil in den Tetraedern, im Prinzip vom UV bis hin ins Orange-Rote (bis etwa 590 nm) verschoben werden. Die Absorption von dreiwertigen Aktivatoren D^{3+} , bevorzugt Ce^{3+} in Alleinstellung, kann, abhängig von dem Nitrid-Anteil in den Tetraedern, im Prinzip vom UV bis ins Blaugrüne (bis etwa 495 nm) verschoben werden. Weitere Faktoren, die die Lage des Absorptionsmaximums beeinflussen, sind die Koordination und die spezifische Gitterstelle, an der sich das Aktivatorion befindet.

[0017] Die bevorzugten Gitterplätze für D^{2+} sind $\text{M}^{16} = \text{Sr}^{2+}$ und Ca^{2+} , aber auch Ba^{2+} ist geeignet. Bevorzugt sind Koordinationszahlen von 6 bis 9 in bezug auf diese zweiwertigen Kationen. Je niedriger die Koordinationszahl ist, desto langwelliger ist die Absorption. Die Koordinationszahl hängt vom betrachteten Volumen ab, d. h. je größer man das Volumen wählt, desto höher wird die Koordination. Beispielsweise wird in $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ das Ion Sr^{2+} von Liganden in Ge-

stalt der Anionen N^{3-} und O^{2-} koordiniert. Im einzelnen handelt es sich um sechs Liganden mit einem Abstand zu Sr^{2+} von 2.04–2.95 Å und des weiteren noch um zwei zusätzliche Liganden mit einem Abstand von etwa 3.04 Å und schließlich auch noch um einen Liganden mit einem Abstand von 3.18 Å. Somit ist abhängig vom betrachteten Volumen die Koordinationszahl entweder 6, 8 oder 9.

- 5 [0018] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die bevorzugten maximalen Abstände der koordinierten Ionen dargestellt, wobei jeweils der Mittelwert der Abstände aller in der Koordination berücksichtigten nächstliegenden Ionen genommen ist. Dies gilt im Falle ausschließlich zweiwertiger Kationen M' oder zumindest überwiegend (mehr als 80% Anteil) zweiwertiger Kationen M' . Beispielsweise lässt sich aus der Tabelle 1 folgendes ablesen: ein Eu^{2+} Ion, z. B. auf einer Ba^{2+} -Stelle in einem Gitter, sollte 7 Liganden mit durchschnittlichem Abstand von höchstens 3.015 Å haben, oder es sollte 8 Liganden mit durchschnittlichem Abstand von höchstens 3.02 Å haben. Jeweils eine dieser Bedingungen, insbesondere diejenige für die geringste Ligandenanzahl, sollte erfüllt sein um die gewünschten guten Eigenschaften des Pigments zu erreichen. Die Ionen Ba^{2+} und Sr^{2+} sind so groß dass sie in der Regel immer mindestens sechs Liganden um sich scharen. Das kleinere Ca^{2+} kommt teilweise bereits mit fünf Liganden aus. Im Falle von Mischverbindungen der drei Kationen M' gilt die Bedingung des überwiegend vorhandenen Kations.

Tabelle 1

gemittelte bevorzugte maximale Abstände (in Å) zwischen zweiwertigem Ion und Liganden in Abhängigkeit von der Anzahl der Liganden

M' Ion	Ligandenanzahl				
	5	6	7	8	9
Ba^{2+}		2.95	3.015	3.02	3.03
Sr^{2+}		2.8	2.9	3.015	3.02
Ca^{2+}	2.62	2.65	2.7		

- 35 [0019] Für optische Anwendungen, bei denen $D^{2+} = Eu^{2+}$, und wobei das optisch aktive Material Licht mit Wellenlängen zwischen 300–570 nm teilweise oder vollständig in sichtbares Licht umwandeln soll, sind die bevorzugten Ionen Sr^{2+} und Ca^{2+} . Die bevorzugt einzuhaltende Bedingung hinsichtlich der Koordinationssphäre ist für Sr^{2+} diejenige für die Ligandenanzahl 6 oder 7. Für Ca^{2+} ist die bevorzugt einzuhaltende Bedingung hinsichtlich der Koordinationssphäre diejenige der Ligandenanzahl 5 oder 6.

- 40 [0020] Verbindungen, die mindestens einer der Bedingungen der Tab. 1 entsprechen, haben eine hohe Absorption mit einem Maximum zwischen 300 und 570 nm, und konvertieren effizient.

[0021] Es handelt sich dabei insbesondere um Verbindungen der Klasse 7 ($M'SiAl_2O_3N_2:D$) und der α -Sialone gemäß der DE-Anmeldung Az 101 33 352.8. In Tab. 2 sind einige Beispiele genannt.

Tab. 2

- 45 [0022] Abstände A1 bis A7 (in Å) des ersten bis siebten nächstliegenden Liganden sowie daraus berechneter Mittelwert Mw5 bis Mw7 der Abstände der ersten fünf bis sieben Liganden, bezogen auf das Ca- bzw. Sr-Ion, für verschiedene Verbindungen

Verbindung	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	Mw5	Mw6	Mw7
$Ca_{0.68}Si_{10}Al_2N_{15.3}O_{0.7}$										
Eu^{2+}	2,602	2,602	2,602	2,631	2,694	2,695	2,695	2,626	2,638	2,646
$SrSiAl_2O_3N_2:Eu^{2+}$	2,504	2,666	2,731	2,763	2,874	2,947	3,042	2,708	2,748	2,790
$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}:Eu^{2+}$	2,60	2,60	2,60	2,62	2,69	2,69	2,69	2,62	2,63	2,64

- 60 [0023] Solche Verbindungen sind thermisch und chemisch stabil. Für Anwendungen, in denen diese optisch aktiven Materialien dispergiert werden müssen (beispielsweise im Gießharz einer LED), ist ein weiterer Vorteil dieser Materialien, dass sie stoßfest sind und beim Mahlprozess in Mühlen kaum oder überhaupt nicht beschädigt werden. Derartige Beschädigungen der Körner durch den Mahlvorgang mindern bei anderen Leuchtstoffen die Effizienz.

- 65 [0024] Durch Materialdesign können so gezielt Leuchtstoffe auf Si/Al-N-Basis geschaffen werden, die eine spezifische Emission in einem weiten Bereich zwischen blau und tiefrot zeigen.

[0025] Ein besonderer Vorteil dieser nitridbasierten Systeme ist, dass es damit möglich wird, mehrere Si/Al-N-basierten Leuchtstoffe zusammen zu verwenden, die sich physikalisch ähnlich verhalten, um beispielsweise eine weite LED zu

realisieren. Eine ähnliche Überlegung gilt auch im Hinblick auf die primäre Lichtquelle, die sehr häufig ebenfalls nitridbasiert ist, da es sich dabei in der Regel um auf InN, GaN und AlN basierte Halbleiterelemente handelt. Die erfindungsgemäßen Si/Al-N-basierten Leuchtstoffe können hier besonders gut direkt aufgetragen werden.

[0026] Besondere Vorteile dieser Leuchtstoffe in Verbindung mit einer LED-basierten Beleuchtungseinheit sind hohe Effizienz, überragende Temperaturstabilität (keine Empfindlichkeit gegen Änderungen der Betriebstemperatur) und eine überraschend hohe Löschtemperatur der Lumineszenz sowie die damit erzielbare hohe Farbwiedergabe, insbesondere bei Kombination mit mindestens einem weiteren Leuchtstoff.

[0027] Ein weiterer Vorteil dieser Leuchtstoffklasse ist, dass bereits das Ausgangsmaterial (insbesondere Si_3N_4) in feinstdisperser Form vorliegt. Damit ist ein Mahlen des Leuchtstoffs häufig nicht notwendig. Dagegen müssen konventionelle Leuchtstoffe wie YAG : Ce, die ebenfalls durch Festkörpersynthese hergestellt werden, gemahlen werden, damit sie im Gießharz dispergiert bleiben und nicht auf den Boden absinken. Dieser Mahlvorgang führt häufig zu Effizienzverlusten. Diese Leuchtstoffe müssen daher nicht mehr gemahlen werden, wodurch ein Arbeitsgang gespart wird und keine Effizienzverluste auftreten. Typische mittlere Korngrößen des Leuchtstoffpulvers liegen bei 0,5 bis 5 µm.

[0028] Neben der Erzeugung einer farbigen Lichtquelle durch Anregung mittels UV-Strahlung einer LED bietet vor allem die Erzeugung von weißem Licht mit Hilfe dieser Leuchtstoffe Vorteile. Dies geschieht bei einer UV-emittierenden LED als primäre Lichtquelle unter Verwendung mindestens dreier Leuchtstoffe, bei einer blau emittierenden LED als primärer Lichtquelle unter Verwendung von wenigstens zwei Leuchtstoffen.

[0029] Weißes Licht mit guter Farbwiedergabe wird insbesondere erzeugt durch die Kombination einer UV-LED (z. B. Primäremission bei 300 bis 470 nm) mit zwei bis drei Leuchtstoffen, von denen mindestens einer ein erfindungsgemäßer nitridhaltiger Leuchtstoff ist

[0030] Die großen Vorteile nitridhaltiger Leuchtstoffe sind ihre ausgeprägte Stabilität gegenüber heißen Säuren, Laugen und auch ihre thermische und mechanische Stabilität.

Figuren

[0031] Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

[0032] Fig. 1 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes Licht dient mit (Fig. 1a) und ohne (Fig. 1b) Gießharz;

[0033] Fig. 2 eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0034] Fig. 3 bis 4 das Emissionsspektrum und Reflexionsspektrum von verschiedenen nitridhaltigen Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0035] Fig. 5 das Emissionsspektrum einer LED mit drei nitridhaltigen Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung.

Beschreibung der Zeichnungen

[0036] Für den Einsatz in einer weißen LED zusammen mit einem InGaN-Chip wird beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Fig. 1a explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peak-Emissionswellenlänge von 400 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2, 3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 4 mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 7, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung des Chips 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Silikongießharz (oder auch Epoxidgießharz) (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u. a. auf Methylether und Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente sind eine Mischung aus zwei (oder auch mehr) nitridhaltigen Pigmenten, die rot und grün emittieren.

[0037] In Fig. 1b ist ein Ausführungsbeispiel eines Halbleiterbauelements 10 gezeigt, bei dem die Umwandlung in weißes Licht mittels Konversionsschichten 16 erfolgt, die direkt auf den einzelnen Chip aufgebracht sind, ähnlich wie in US 5 813 752 beschrieben. Auf einem Substrat 11 sitzt eine Kontaktschicht 12, ein Spiegel 13, eine LED 14, ein Filter 15, sowie eine durch die Primärstrahlung anregbare Leuchtstoffschicht 16 zur Konversion in sichtbare langwellige Strahlung. Diese Baueinheit ist von einer Kunststofflinse 17 umgeben. Von den beiden ohmschen Kontakten ist nur der obere Kontakt 18 dargestellt.

[0038] In Fig. 2 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiterbauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UV-emittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von 360 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht sind. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus drei Leuchtstoffen, die im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe.

[0039] Einige erfindungsgemäße Leuchtstoffe sind in Tab. 3 zusammengefasst. Es handelt sich um Sialone und Nitride verschiedener Koordinationszahl.

[0040] Tab. 4 zeigt den typischen Lumineszenzbereich (in nm) verschiedener nitridhaltiger Leuchtstoffe, die im einzelnen aufgelistet sind. Diese Leuchtstoffe decken ein weites Spektrum von Blau bis Rot ab.

[0041] Fig. 3 und 4 zeigt die Emission und das Reflexionsverhalten verschiedener nitridhaltiger Leuchtstoffe als Funktion der Wellenlänge.

[0042] Im einzelnen zeigt Fig. 3a das Emissionsspektrum des Sialons $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}$ (4%) (d. h. 4 mol-% Anteil des Ce am Kation Sr) (Versuchsnummer TF23A/01) bei Anregung durch 390 nm. Das Maximum liegt im Blauen bei

466 nm, die mittlere Wellenlänge bei 493 nm. Die Reflexion (Fig. 3b) beträgt bei 400 nm etwa $R_{400} = 60\%$ und bei 370 nm etwa $R_{370} = 37\%$.

[0043] Die Synthese des Sialons TF23A/01 wird im folgenden beispielhaft genauer beschrieben.

[0044] Das Leuchtstoffpulver wird durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion hergestellt. Dazu werden beispielsweise die hochreinen Ausgangsmaterialien SrCO_3 , AlN und Si_3N_4 zusammengemischt mit einem Mol-Verhältnis von 1 : 2 : 1. Die Korngröße des Si_3N_4 liegt bei $d_{50} = 1,6 \mu\text{m}$ mit $d_{10} = 0,4$ und $d_{90} = 3,9 \mu\text{m}$. Eine kleine Menge CeO_2 wird zum Zwecke der Dotierung hinzugefügt und ersetzt dabei die entsprechende Molmenge SrCO_3 .

[0045] Nachdem die einzelnen Komponenten gut vermischt worden sind, wird das Pulver bei ca. 1400°C für etwa 15 h in einer reduzierenden Atmosphäre (N_2/H_2) erhitzt und reagiert so zu der oben angegebenen Verbindung.

[0046] Fig. 4 zeigt das Emissionsspektrum (Fig. 4a) des Sialons $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ (4%) (Versuchsnummer TF31A/01) bei Anregung durch 400 nm. Das Maximum liegt im Grünen bei 534 nm, die mittlere Wellenlänge bei 553 nm. Die Quanteneffizienz QE ist 43%. Die Reflexion (Fig. 4b) beträgt bei 400 nm etwa $R_{400} = 31\%$ und bei 370 nm etwa $R_{370} = 22\%$.

[0047] Fig. 5 zeigt das Emissionsspektrum einer weißen LED auf Basis einer Primäranregung mittels InGaN-Chip mit einer Peakemission von 360 nm entsprechend dem Ausführungsbeispiel der Fig. 1a unter Verwendung der blau und grün emittierenden Sialone aus Fig. 3 und 4 sowie dem an sich bekannten rot emittierenden α Sialon $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, siehe WO 01/39574. Bei geeigneter Mischung ergibt sich ein Farbort von $x = 0,331$, $y = 0,330$ in unmittelbarer Nähe des Weißpunkts.

[0048] Dies zeigt die besondere Eignung der nitridhaltigen Leuchtstoffe für den Einsatz in Lumineszenzkonversions-LEDs und dabei insbesondere in Leuchtstoff-Mischungen zusammen mit anderen temperaturstabilen Leuchtstoffen.

Tab. 3

Verbindung	QE	R360	R400	Max. Em.	x	y
$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}$	29	30	60	466	0,182	0,232
$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	51	25	42	497	0,304	0,432
$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$	30	13	39	451	0,157	0,145

Tab. 4

Leuchtstoff	Dot (mol-% des Kations)	Lumineszenzbereich		
$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	2 bis 10	495 bis 515 nm		
$\text{CaSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	2 bis 6	550 bis 570 nm		
$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}$	2 bis 6	455 bis 480 nm		
$\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$	1 bis 5	490 bis 510 nm		
$\text{CaSi}_6\text{AlON}_9:\text{Eu}^{2+}$	3 bis 6	570 bis 595 nm		
$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$	2 bis 5	435 bis 452 nm		
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{AlON}_7:\text{Eu}^{2+}$	2 bis 4	625 bis 640 nm		

Patentansprüche

1. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle, wobei die LED primäre Strahlung im Bereich

- 300 bis 570 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch Leuchtstoffe, die der primären Strahlung der LED ausgesetzt sind, und deren Struktur auf Nitriden oder deren Derivaten beruht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversion unter Zuhilfenahme zumindest eines Leuchtstoffs erfolgt, der aus einem Kation M und einem Siliziumnitrid oder einem Derivat eines Nitrids abgeleitet ist, der mit einer Wellenlänge der Peakemission bei 430 bis 670 nm emittiert, wobei das Kation teilweise ersetzt ist durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu^{2+} oder Ce^{3+} , wobei als Kation M zumindest eines der zweiwertigen Metalle Ba, Ca, Sr und/oder eines der dreiwertigen Metalle Lu, La, Gd, Y verwendet wird, wobei der Leuchtstoff aus einer der folgenden Klassen stammt:
- Nitride der Struktur MSi_3N_5 , $\text{M}_2\text{Si}_4\text{N}_7$, $\text{M}_4\text{Si}_6\text{N}_{11}$ und $\text{M}_9\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$,
 Oxynitride der Struktur $\text{M}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$
 Sialone der Struktur $\text{MSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$, $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$, $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$ und $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$.
2. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Dotierstoffs bei 0,5 bis 15 mol-% des Kations liegt.
 3. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle einer Dotierung mit Ce^{3+} ein zusätzlicher Dotierstoff, nämlich Pr^{3+} u/o Tb^{3+} , verwendet wird, dessen Anteil höchstens 30 mol-% des Anteils von Ce^{3+} ausmacht.
 4. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle einer Dotierung mit Eu^{2+} ein zusätzlicher Dotierstoff, nämlich Mn^{2+} , verwendet wird, dessen Anteil höchstens das Vierfache des Anteils von Eu^{2+} ausmacht.
 5. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jedes Eu^{2+} -Ion im Leuchtstoff mindestens von zwei oder mehr Nitrid-Liganden koordiniert wird.
 6. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere nitridhaltige Leuchtstoffe zusammen, und insbesondere ausschließlich, verwendet werden, um insbesondere eine weiß emittierende Beleuchtungseinheit zu realisieren.
 7. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe in Silikonharz dispergiert sind oder direkt auf die LED aufgebracht sind.
 8. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die LED ein nitridbasiertes Halbleiterbauelement ist.
 9. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung von weißem Licht die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 360 bis 420 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung zumindest drei Leuchtstoffen mit Emissionsmaximum im Blauen (430 bis 470 nm), Grünen (495 bis 540 nm) und Roten (insbesondere 540 bis 620 nm) zur Konversion ausgesetzt ist.
 10. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung von weißem Licht die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 420 bis 480 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung zumindest zwei Leuchtstoffen mit Emissionsmaximum im Grünen (495 bis 540 nm) und Roten (insbesondere 540 bis 620 nm) zur Konversion ausgesetzt ist.
 11. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung von farbigem Licht die primär emittierte Strahlung im UV-Wellenlängenbereich von 300 bis 570 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung einem einzigen Leuchtstoff entsprechend einem der vorherigen Ansprüche ausgesetzt wird.
 12. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}''\text{M}''\text{Si}_4\text{N}_7:\text{D}$ ist, wobei
 $\text{M}' = \text{Sr}$ oder Ba jeweils alleine oder in Kombination, (insbesondere ist M' bis zu 20 mol-% ersetzt durch Ca);
 $\text{M}'' = \text{Lu}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o La .
 13. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}''\text{M}''\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{D}$ ist, wobei
 $\text{M}' = \text{BaSr}_{3-x}$, mit $1,3 \leq x \leq 1,7$; insbesondere mit geringem Ca -Zusatz;
 $\text{M}'' = \text{Lu}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o La u/o Y .
 14. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}'_2\text{M}''\text{Si}_{11}\text{N}_{23}:\text{D}$ ist, wobei
 $\text{M}' = \text{Ba}$ alleine oder in Kombination mit Sr (bis zu 50 mol-%)
 $\text{M}'' = \text{La}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu .
 15. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}''\text{Si}_3\text{N}_5:\text{D}$ ist, wobei $\text{M}'' = \text{La}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu , und wobei $\text{D} = \text{Ce}$.
 16. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}''_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}:\text{Ce}$ ist, wobei $\text{M}'' = \text{La}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu .
 17. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}'\text{SiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{D}$ ist, wobei wobei $\text{M}' = \text{Sr}$ alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca ; insbesondere kann der Anteil des Ba dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%.
 18. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}'_3\text{M}''_{10}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}:\text{D}$ ist, wobei
wobei $\text{M}' = \text{Sr}$ alleine oder in Kombination mit Ba u/o Ca ; insbesondere kann der Anteil des Ba dabei bis zu 50 mol-% betragen, der des Ca bis zu 20 mol-%;
wobei $\text{M}'' = \text{La}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu .
 19. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}''\text{Si}_5\text{Al}_2\text{ON}_9:\text{Ce}^{3+}$ ist, wobei wobei $\text{M}'' = \text{La}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu .
 20. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff $\text{M}''_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ ist, wobei wobei $\text{M}'' = \text{La}$ alleine oder in Kombination mit Gd u/o Lu .
 21. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beleuchtungseinheit eine Lumines-

zenzkonversions-LED ist, bei der die Leuchtstoffe direkt oder mittelbar in Kontakt mit dem Chip stehen.

22. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nitridhaltige Leuchtstoff allein oder überwiegend zweiwertige Kationen des Typs M' enthält, mit Aktivator D2+ dotiert ist und wobei die Abstände zwischen dem Kation und den nächstliegenden Liganden zumindest einer der Bedingungen aus Tab. 1 gehorcht.

5 23. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beleuchtungseinheit ein Feld (Array) von LEDs ist.

24. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Leuchtstoffe auf einer vor dem LED-Feld angebrachten optischen Vorrichtung angebracht ist.

10 25. Pigment mit Tageslichtfluoreszenz, insbesondere Leuchtstoff, dessen Struktur auf Nitriden oder deren Derivaten beruht, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung aus einem Kation M und einem Siliziumnitrid oder einem Derivat eines Nitrids abgeleitet ist, wobei das Kation teilweise ersetzt ist durch einen Dotierstoff D, nämlich Eu^{2+} oder Ce^{3+} , wobei als Kation M zumindest eines der zweiwertigen Metalle Ba, Ca, Sr und/oder eines der dreiwertigen Metalle Lu, La, Gd, Y verwendet wird, wobei der Leuchtstoff aus einer der folgenden Klassen stammt:

15 Nitride der Struktur MSi_3N_5 , $\text{M}_2\text{Si}_4\text{N}_7$, $\text{M}_4\text{Si}_6\text{N}_{11}$ und $\text{M}_9\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$,
Oxynitride der Struktur $\text{M}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$

Sialone der Struktur $\text{MSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$, $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$, $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{O}_9\text{N}_{10}$ und $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlO}_9\text{N}_{10}$.

26. Pigment nach Anspruch 25, mit den Eigenschaften entsprechend einem der Ansprüche 2 bis 5.

27. Pigment nach Anspruch 25, mit den Eigenschaften entsprechend einem der Ansprüche 12 bis 20.

20

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

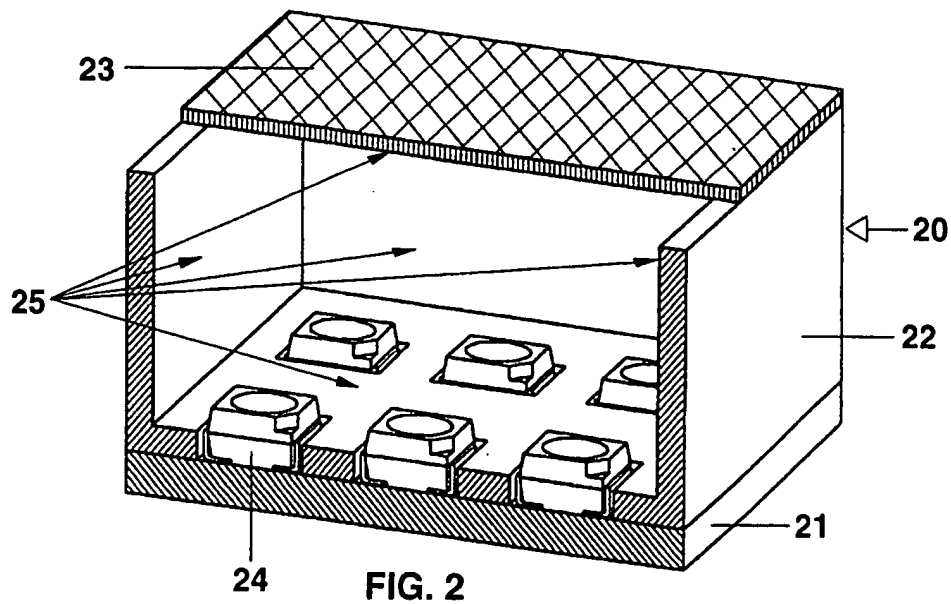
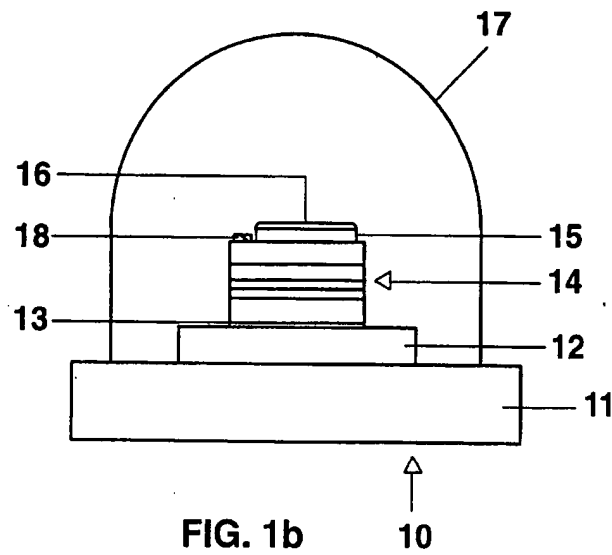
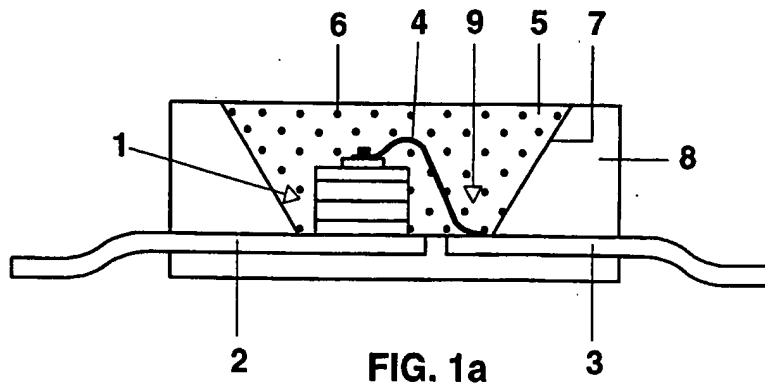
45

50

55

60

65



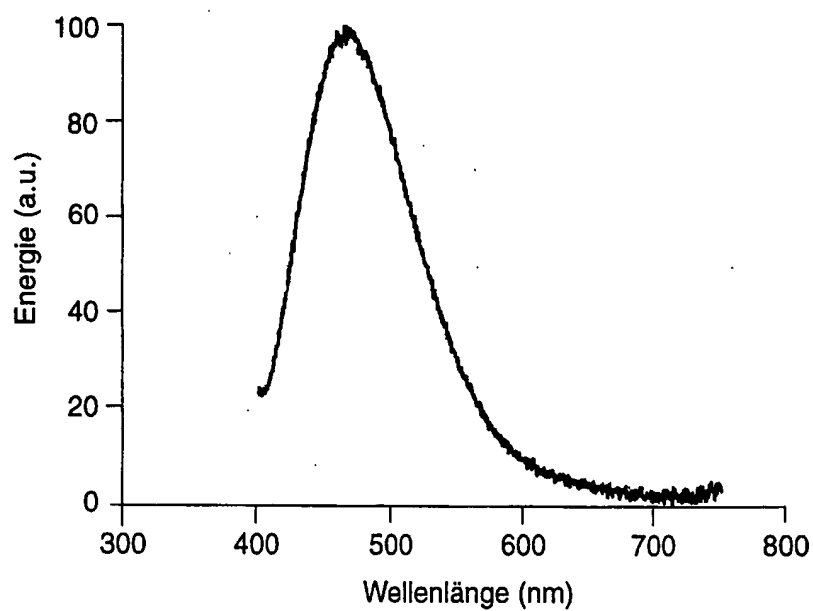


FIG. 3a

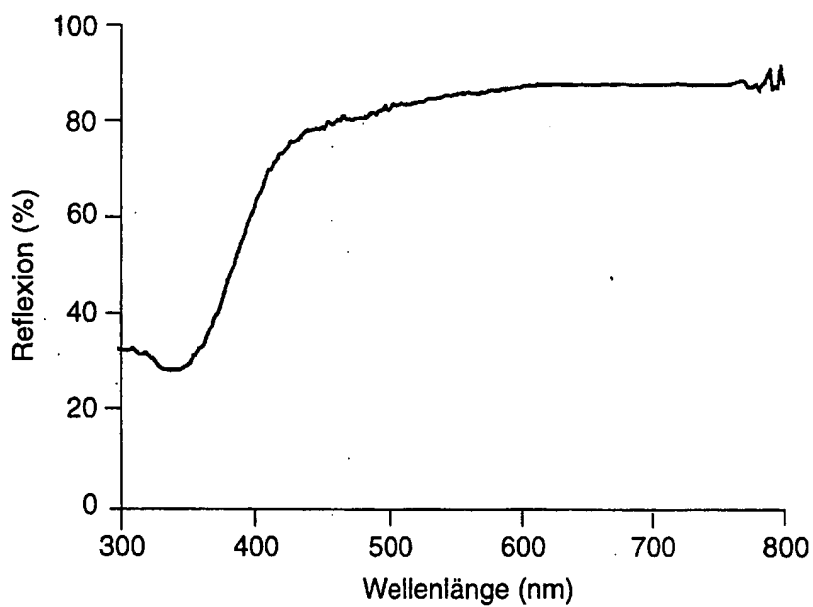


FIG. 3b

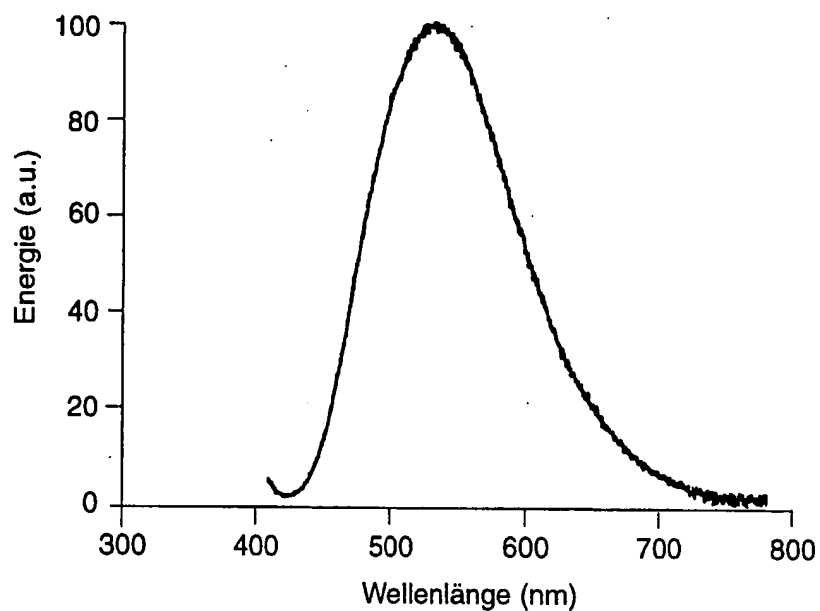


FIG. 4a

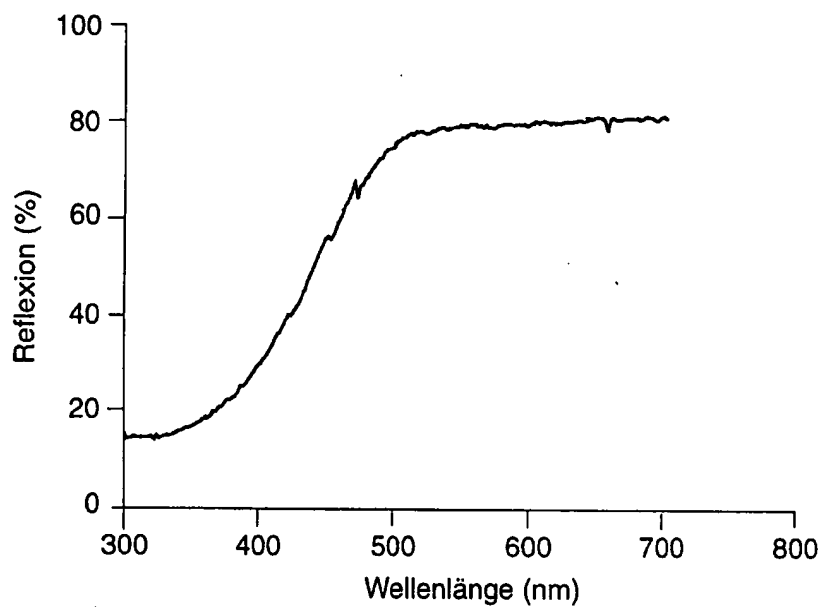


FIG. 4b

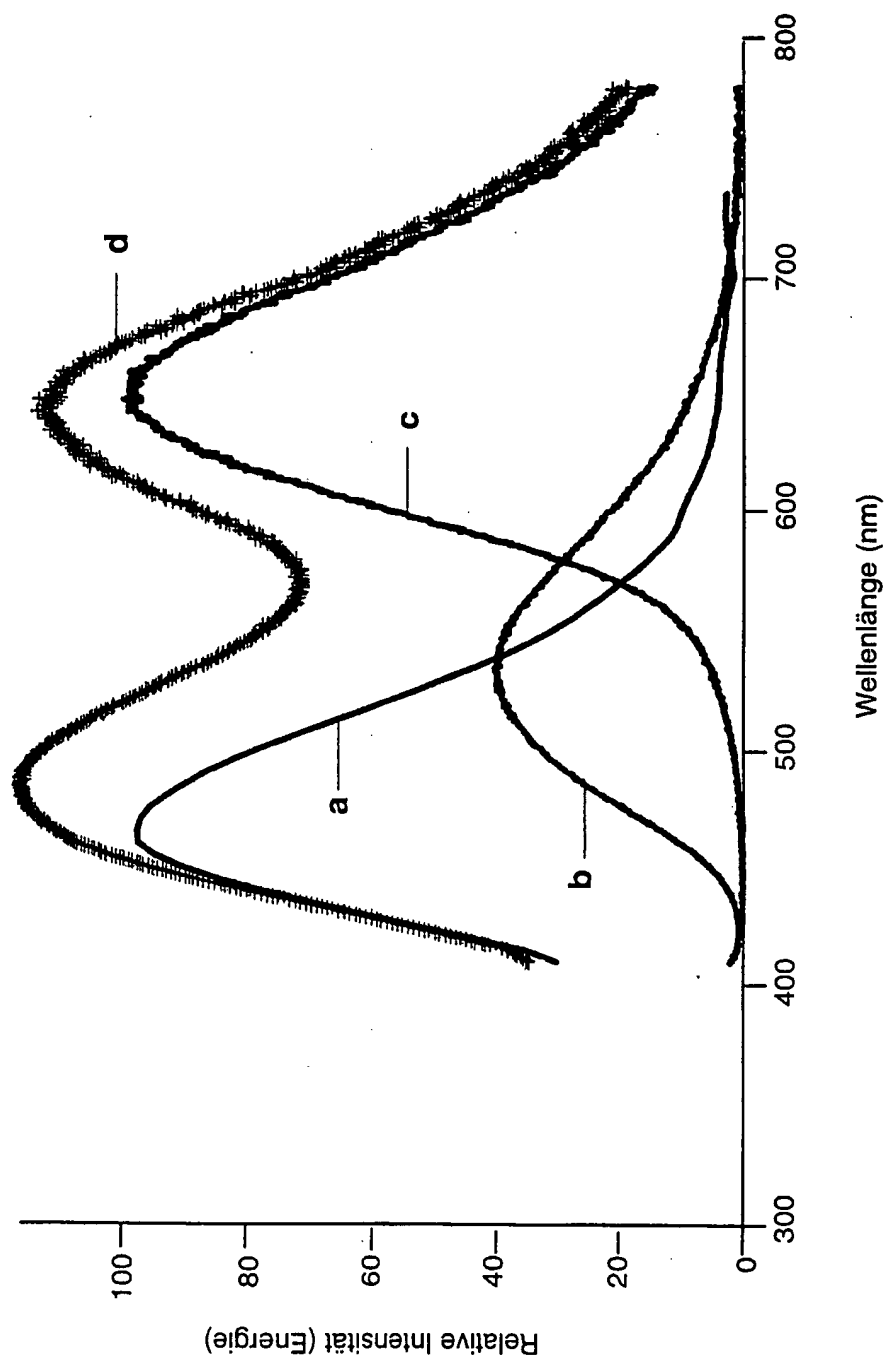


FIG. 5